

CATALYST FOR SYNTHESIS OF 3-CHLOROPROPYLTRICHLOROSILANE AND PRODUCTION OF 3-CHLOROPROPYLTRICHLOROSILANE**Publication number:** JP9192494**Publication date:** 1997-07-29**Inventor:** TAKEUCHI MASAKI; ENDO MIKIO; KUBOTA TORU;
KIYOMORI AYUMI; KUBOTA YASUBUMI**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO**Classification:****- International:** (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/28; C07F7/12**- european:****Application number:** JP19960009001 19960123**Priority number(s):** JP19960009001 19960123[Report a data error here](#)**Abstract of JP9192494**

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress reduction as a side reaction at the time of hydrosilyating allyl chloride by using a catalyst for synthesis of 3-chloropropyltrichlorosilane consisting of a specified tert. amine and a colloidal platinum catalyst. **SOLUTION:** Allyl chloride is allowed to react with trichlorosilane in the presence of a catalyst for synthesis of 3-chloropropyltrichlorosilane consisting of a colloidal platinum catalyst and a tert. amine represented by the formula to produce the objective 3-chloropropyltrichlorosilane. Since the reduction of the allyl chloride as a side reaction is suppressed, the 3-chloropropyltrichlorosilane as an industrially useful compd. is obtd. in a high yield. In the formula, each of R<1> -R<3> is 1-10C alkyl or aralkyl.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-192494

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| B 0 1 J 31/28 | | | B 0 1 J 31/28 | Z |
| C 0 7 F 7/12 | | | C 0 7 F 7/12 | Q |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-9001

(22) 出願日 平成8年(1996)1月23日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 竹内 正樹

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72) 発明者 遠藤 幹夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74) 代理人 弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

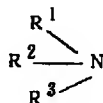
(54) 【発明の名称】 3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒および3-クロロプロピルトリクロロシランの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塩化アリルをヒドロシリル化する際、副反応である還元反応の割合を低く抑えることができる触媒、およびその触媒によって3-クロロプロピルトリクロロシランを収率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 塩化アリルとトリクロロシランとを、3級アミン

【化6】

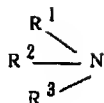


と白金触媒との存在下で反応させ、3-クロロプロピルトリクロロシランを製造する。R¹、R²、R³は同一または異なる炭素数1~10のアルキル基である。3級アミンはキノリンが最も好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式

【化1】



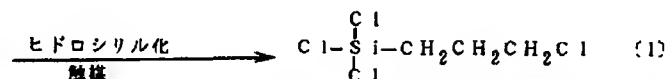
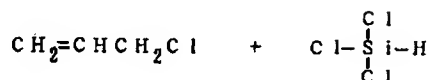
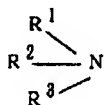
(式中の R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なる炭素数1～10のアルキル基あるいはアラルキル基)で表される3級アミンと、白金コロイド触媒とからなることを特徴とする3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒。

【請求項2】 前記白金コロイド触媒中に含有する白金原子1モルに対し、前記3級アミンが0.1～5.5当量添加されていることを特徴とする請求項1に記載の3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒。

【請求項3】 前記3級アミンがキノリンであることを特徴とする請求項1に記載の3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒。

【請求項4】 塩化アリルとトリクロロシランとを、下記式

【化2】



【0004】具体的には塩化アリルとトリクロロシランとを、各種触媒またはラジカル開始剤の存在下で反応させて、3-クロロプロピルトリクロロシランを製造する。塩化アリルのヒドロシリル化には、通常、白金触媒、例えば塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(Speier's Catalyst)が使用される。しかし白金触媒を

(式中の R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なる炭素数1～10のアルキル基あるいはアラルキル基)で表される3級アミンと、白金コロイド触媒との存在下で反応させることを特徴とする3-クロロプロピルトリクロロシランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シランカップリング剤の原料として利用されている3-クロロプロピルトリクロロシランを製造する方法および3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】3-クロロプロピルシラン類は、シランカップリング剤や各種ケイ素化合物の原料として有用であることが知られている。3-クロロプロピルシラン類の一種である3-クロロプロピルトリクロロシランは、通常、下記式〔1〕に示されるようなヒドロシリル化反応で得られる。

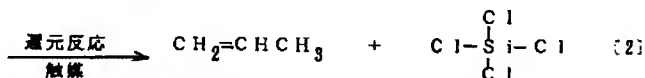
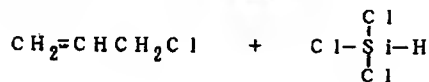
【0003】

【化3】

用いると、下記式〔2〕に示されるような塩化アリルの還元反応が同時に起こり、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率が低下してしまう。

【0005】

【化4】



【0006】式〔2〕で示される還元反応の割合を低下させる触媒として、白金化合物に配位子となるような添加剤を加えた触媒や、配位子をあらかじめ結合させた白金錯体触媒が開発されている。配位子の代表例としては、トリフェニルフォスフィン等の有機リン化合物が挙げられる。

【0007】Cuihua Xuebao 1989年第10巻第2号213ページには、塩化白金酸とトリフェニルフォスフィンとを1対1に混合した物を触媒とする報告がある。チェコスロバキア特許1979年第176910号には、1,2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタンと塩化白金酸とを組み合わせた触媒が開示されている。ポ

ーランド特許1992年第156241号には、白金錯体触媒としてビス(トリフェニルフォスフィン)(エチレン)白金(0)を用いることが記載されている。また特開昭55-145693号公報には、ジクロロビス(トリフェニルフォスフィン)白金(II)を用いた合成法が記載されている。

【0008】上記特許に記載されている触媒であれば、どの触媒を使用しても、フォスフィン配位子を持たない白金触媒を使用したときより、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率はいくらか向上する。しかし還元反応の割合が依然として大きいので、上記公報記載の各種触媒は満足いくものではなかった。

【0009】Organometallics 9pp 621-625 (1990) には、白金コロイドを触媒としたヒドロシリル化反応が記載されている。しかし、この記載は反応速度論的であり、副反応を伴わない系を検討したものにはすぎない。還元反応の割合を少なくするために、白金コロイド触媒に添加剤等を加えるというようなことは記載されていない。

【0010】白金触媒の替わりにラジカル開始剤によって塩化アリルをヒドロシリル化させた場合、意図しない連鎖反応によって種々の副生成物が生成するので、目的物である3-クロロプロピルトリクロロシランの収率が高くない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】3-クロロプロピルトリクロロシランはシランカップリング剤の基本原料として有用なため、わずかな収率の向上も工業的に大きなメリットとなる。このため3-クロロプロピルトリクロロシランを従来より高収率で得ることができる触媒の開発が待ち望まれている。

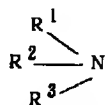
【0012】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、塩化アリルをヒドロシリル化の際、副反応である還元反応の割合を低く抑えることができる触媒、およびその触媒によって3-クロロプロピルトリクロロシランを収率良く製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒は、下記式

【0014】

【化5】



【0015】で表される3級アミンと白金コロイド触媒とからなるものである。

【0016】式中の R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～10の

アルキル基あるいはアラルキル基であり、それぞれ互いに同じでも異なっても良い。アルキル基には、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基が挙げられる。具体的に直鎖アルキル基はメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基等であり、分岐鎖アルキル基はイソブチル基、イソアミル基、tert-アミル基等である。アラルキル基はベンジル基、β-フェネチル基等である。

【0017】3級アミンには、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリベンジルアミン、キノリンが挙げられる。この中でもキノリンが最も好ましい。

【0018】白金コロイド触媒は、2価ないし4価の白金錯体触媒を適当な還元剤によって還元することによって得られる。具体的な製法として、ジクロロ(シクロオクタジエン)白金をトリエトキシシランによって還元する方法や、四塩化白金をトリエトキシシランで還元する方法がある。また汎用されているSpeier's触媒をトリエチルシラン等で還元することでも得られる。

【0019】上記製法で合成された白金コロイド触媒と3級アミンとは、塩化アリルとトリクロロシランとの反応系に添加される。白金コロイド触媒中に3級アミンを添加した混合物を反応系に添加してもよいし、白金コロイド触媒、3級アミンを別々に反応系に添加してもよい。白金コロイド触媒中に含有する白金原子1モルに対して、3級アミンは0.1～5.5当量、特に0.5～2.5当量添加されているのが好ましい。

【0020】3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒は、塩化アリルとトリクロロシランとの反応に特に有効である。

【0021】3-クロロプロピルトリクロロシランは、塩化アリルとトリクロロシランとを、前記3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒の存在下で反応させることによって得られる。具体的には常圧または加圧系で、3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒を塩化アリル中に添加してから、トリクロロシランを滴下することによって3-クロロプロピルトリクロロシランを得る。塩化アリルとトリクロロシランを一括に仕込んでから、3-クロロプロピルトリクロロシラン合成用触媒を加えて攪拌しても良い。

【0022】塩化アリルとトリクロロシランとを反応させるときの温度は30～200℃、特に40～150℃が好ましい。前記温度範囲を外れると、反応速度が極めて遅くなるか、副反応の割合が高くなる。室温から反応混合物(塩化アリルとトリクロロシランとの混合物)の還流温度の範囲で行うのが最適である。反応圧力は、大気圧から10kg/cm²(ゲージ圧)で行うのが好ましい。

【0023】

【発明の効果】本発明は、塩化アリルとトリクロロシラ

ンとを、白金コロイド触媒と3級アミンとの存在下で反応させ、3-クロロプロピルトリクロロシランを製造するものである。副反応である塩化アリルの還元反応の割合が低くなるので、工業的に有用な化合物である3-クロロプロピルトリクロロシランを収率良く得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0025】実施例1

100mlの4つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計、滴下ロート、攪拌機を取り付け、フラスコ内部を乾燥した。塩化アリル14.5g(0.19mol)、白金コロイド触媒(白金含有3.7重量%)0.1g、キノリン0.0049g(0.038mmol)を順にフラスコ内に仕込み、室温で20分間攪拌した。還流冷却器に-10℃の冷媒を流して冷却しながら、フラスコを加熱し、フラスコ内の温度を45~46℃まで上昇させた。内容物を攪拌しながら滴下ロートからトリクロロシラン25.7g(0.19mol)を4時間かけてフラスコ内に滴下した。反応混合物が還流する温度になるように加熱を続け、滴下終了後も2時間還流させながら熟成した。フラスコ内の混合物を室温まで冷却した後、内部標準としてトルエン28.0gを加えると、反応生成物が得られた。その反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は70.3%であった。尚、前記反応操作はすべて乾燥空気雰囲気下で行った。

【0026】比較例1

キノリンを使用せず、白金コロイド触媒の代わりに塩化

白金酸の2-エチルヘキサノール溶液(白金含量2重量%)0.03gをフラスコ内に仕込み、その他の条件を実施例1と同一にして、塩化アリルとトリクロロシランとを反応させた。得られた生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は64.8%であった。

【0027】比較例2

キノリンを使用せず、その他の条件を実施例1と同一にして、塩化アリルとトリクロロシランとを反応させた。得られた生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は64.8%であった。

【0028】実施例2

キノリンの代わりにトリブチルアミン0.0070g(0.038mmol)をフラスコ内に仕込み、その他の条件を実施例1と同一にして、塩化アリルとトリクロロシランとを反応させた。得られた生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は68.9%であった。

【0029】比較例3

キノリンの添加量を0.0049g(0.038mmol)とし、白金コロイド触媒の代わりに塩化白金酸の2-エチルヘキサノール溶液(白金含量2重量%)0.037gをフラスコ内に仕込み、その他の条件を実施例1と同一にして、塩化アリルとトリクロロシランとを反応させた。得られた生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、3-クロロプロピルトリクロロシランの収率は67.1%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 透

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 清森 歩

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 久保田 泰文

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内